 © 2011 by Okayama University of Science, PDF downloadable at http://www.ous.ac.jp/garden/

原著論文

岡山におけるろ過式採取法による降水の観測（III）
-2007年１月～2009年12月-

山下栄次[1]・江國真幸[2]・渡邊恵三[3]・松尾太郎[4]・正木智美[4]

Measurement of the precipitation by a filtration type sampling method in Okayama City (III)
- From January, 2007 to December, 2009

Eiji YAMASHITA[1], Masaki EKUNI[2], Keizo WATANABE[3], Taro MATSUO[4] and Tomomi MASAKI[4]

I. はじめに

技術科学研究所は，加計学園（岡山理科大学）自然植物園との共同研究として，岡山理科大学生態システム園における酸性雨の実態を把握する目的で，2000年５月から現在（2010年７月）も継続して，岡山市において降水のモニタリングを行っている．測定場所は，森林空地，森林内，岡山理科大学10号館屋上である．

2000年５月から2006年11月までの測定の目的は，１雨毎の降雨を降り始めから１㎜毎に採取して，森林空地，森林内，岡山理科大学10号館屋上における採取場所間の差の短期変動を観測することであった．採取装置は，レインゴーランドⅡを用いた．レインゴーランドⅡは，１雨を１㎜毎に８㎜まで採取する装置で初期降雨のモニタリングに適している装置である．その観測結果は，小林他（2003，2004，2007），満崎他（2008），山下他（2009）として報告し，１雨毎の３地点，降り始めから８㎜までの初期降雨の挙動について明らかにすることができた．しかし，この採取方法では，８㎜以上の降雨の採取が出来ないので，９㎜以上の降水については計算による推定を行い，１雨の状況を把握するしかなかった．

そこで，2006年３月から，降雨の長期影響を明らかにする採取法として，レインゴーランドⅡに変えて，降雨を一括採取できるろ過式採取法（環境庁大気保全局大気規制課監修，酸性雨調査法研究会編1993）を用い降水の観測を行うことにした．

2006年３月から2006年６月には，ろ過式採取法を採用するために，３台のろ過式採取装置による並行測定を岡山理科大学構内で行なった．その結果は，渡邊他（2009a）で報告した．

また，2006年９月から2008年８月には，ろ過式採取装置を森林空地，森林内，岡山理科大学10号館屋上の３地点に設置し，２週間毎に降水を採取し分析した結果について，渡邊他（2009b）により，２年間のデータの集計を報告した．

今回は，2007年１月～2009年12月の３年間，ろ過式採取装置を森林空地，森林内，岡山理科大学10号館屋上の３地点に設置し，２週間毎に降水を採取し分析した結果について，降雨量別に解析した結果を

１．岡山理科大学技術科学研究所
２．岡山理科大学総合情報研究科生物地球システム専攻
３．岡山理科大学工学部応用化学，（現）エクセルバック・カバヤ㈱
４．加計学園（岡山理科大学）自然植物園

報告する.

II. 方法

1. 酸性雨ろ過式採取装置

酸性雨ろ過式採取装置(以下ろ過式と記す)は,酸性雨調査法研究会(1993)に記載されている降雨採取装置で,その詳細は,既報(渡邊他 2009a, 2009b)に記した.

本研究に使用した採取装置は,ADVANTEC社製,酸性雨採取装置ACDR-047型(アドバンテック東洋株式会社 2006)である.ろ紙は,ADVANTEC社製 メンブレンフィルター A080A047A 孔径0.80μmmを使用した.本装置は,湿性沈着物と乾性沈着物を合わせた総沈着物の採取を目的としたものである.

酸性雨採取装置ACDR-047型3台の並行観測を,2006年3月から2006年7月までの間に,16回の降雨について並行観測を行った(渡邊等 2009a).その結果,降水量,pH, EC, Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, $H_2PO_4^-$, F^-, Cl^-, NO_2^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-}において,酸性雨採取装置ACDR-047型は機器誤差の少ない降雨採取法であり,ろ過式を数台使用して環境測定を行えば測定場所の特徴を把握できることが明らかとなった.

2. 降雨採取場所・採取期間・採取頻度・検体数・データ解析期間

降雨採取場所は,岡山理科大学生態システム園内に2箇所(Sta. 1, Sta. 2),岡山理科大学構内に1箇所(Sta. 3)の計3箇所である.図1に降雨採取場所の位置関係の概念図を示した.

Sta. 1は森林内で周りに樹木が少ない「空き地」と考えられる場所(以下「空地」と記す),Sta. 2は森林内で周りに約10mの高さの樹木がある「森林内」と考えられる場所(以下「森林内」と記す),Sta. 3は岡山理科大学10学舎屋上で,採取装置周辺と上空ともに開けた場所(以下「10学舎」と記す)である.降雨採取場所の詳細は,既報(小林他 2003, 2004, 2007, 満崎他 2008, 山下他 2009)に記した.

データ解析期間は,Sta. 1, Sta. 2, Sta. 3ともに2006年12月28日から2010年1月5日までの3年間である.採取頻度は,原則2週間毎である.検体数はSta. 1, Sta. 2, Sta. 3共に75検体である.なお,2007年11月12日～2007年11月26日,2008年12月22日～2009年1月5日,2009年8月17日～2009年8月31日は,降雨が無かったので欠測とした.

図1. 降水採取場所の位置概念図. Sta. 1は森林内の「空き地」. Sta. 2は森林内. Sta. 3は岡山理科大学10号館「屋上」

データ解析する上の採取期間の考え方は,月を挟んで採取期間のある試料は,採取日数が多い月の前半,後半として処理した.例えば,2006年12月28日～2007年1月15日に採取された試料は,2007年1月前半として処理した.

3. 観測項目及び方法

観測項目は,降雨採取量(ml),降雨量(mm),水素イオン濃度指数(pH),電気伝導度(EC, μS/cm),陽イオンと陰イオンである.

降雨採取量(ml)はメスシリンダーを用いて計量した.

pHとECの分析は,堀場製作所製,pH/cond meter D-54, pH glass electrode 9669-10D, EC glass electrode 3574-10Cを用いて測定した.

陽イオンと陰イオンの分析は,イオンクロマトグラフ法を用いた.使用した分析器は,島津製作所製パーソナルイオンアナライザPIA-1000(島津製作所, 1994)である.測定したイオンは,陽イオンがLi^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}の6イオン,陰イオンは

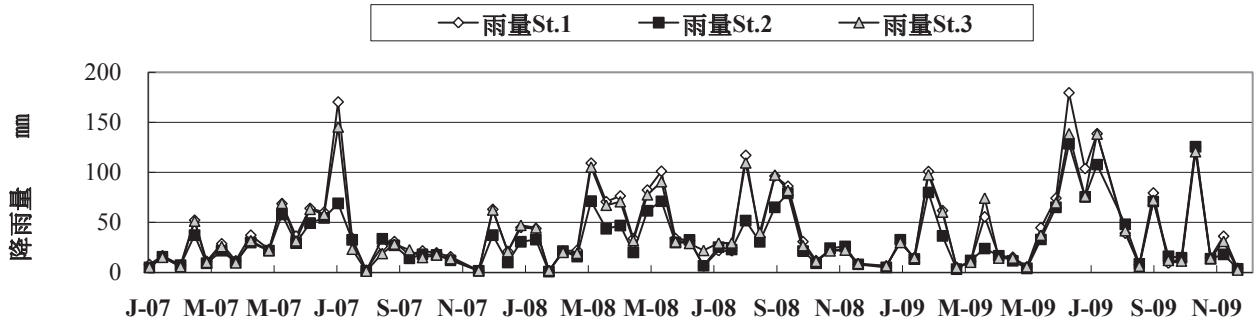

図２．2007年１月～2009年12月の２週間毎の降雨量の推移.

$H_2PO_4^-$, F^-, Cl^-, NO_2^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-}の７イオンである．イオンの定性及び定量は，関東化学株式会社製，陽イオン標準液Ⅱと陰イオン標準液Ⅳを標準原液として用い，検量線作成して行った．イオンクロマトグラフ法設定条件の詳細や精度実験結果は，既報(渡邊他 2009a)に記した.

４．データ処理方法

降雨量(㎜)は，降雨採取量(ml)から次式より求めた．単位は㎜である.

降雨量(㎜)＝降雨採取量(ml)/開口面積(cm^2)×10

ただし，開口面積は，10×10×3.14cm^2である.

pHの平均値は，各々のpH値を[Hi^+]に変換した後に，[Hi^+]から[Hn^+]までの合計を求め，試料数で除した値([H^+]mean)を求めた後，pH値に戻す方法で求めた.

降雨量(㎜)，EC(μS/cm)，陽イオンと陰イオンの平均値は，算術平均値を求めた．イオンの単位は，mg/lである.

陽イオンと陰イオンの定量下限以下(0.01mg/l以下)の試料は，欠測として取り扱った.

III．結果及び考察

１．降雨量の３年間集計と測定場所の特徴

図２に2007年１月～2009年12月の測定場所別の２週間毎の降雨量の推移を時系列で示した．観測回数は78回で，降雨が0.5㎜以下の例が３例あり，降雨量を測定したのは75例である．年間の降雨量は，2007年で，Sta．１，２，３が849.4㎜，624.1㎜，768.7㎜，2008年で，Sta．１，２，３が1153.7㎜，849.2㎜，1136.2㎜，2009年で，Sta．１，２，３が1191.6㎜，968.2㎜，1104.9㎜であった．年間の降雨量は，2007年が2008年，2009年と比較して約100㎜少なかった.

岡山の降雨量の平年値(岡山地方気象台 2006)が1147.1㎜であることから，2007年，2008年，2009年共に降雨量は平年並みの降雨量があった年であったと考察できる.

２週間の降雨量が100㎜以上は，2007年に１例，2008年は３例，2009年は３例あった．降雨の季節的な特徴は，2007年と2009年は冬季と梅雨期に降雨量が多いが，2008年は春季から梅雨期，秋季に降雨量が多いことであった.

降雨量の推移は，Sta．１，Sta．２とSta．３はよく似た位相を示していた．しかし，Sta．１とSta．３は，降雨量がほぼ同じであるのに比べ，Sta．２は，降雨量が50㎜以上の場合にSta．１とSta．３に比べ小さい値である例が見られた.

表１に2007年１月から2009年12月までの３年間の採取場所別降水量の集計値を示した.

３年間の２週間毎の75例の降雨量の平均値，中央値，標準偏差，最大，最小，範囲(最大-最小)，合計量を示した．いずれの項目もSta．１＞Sta．３＞Sta．２を示した．中央値は平均値に比べ約２分の１を示し，降雨量の出現率は正規分布していないことが推察できる．標準偏差はSta．１が40.0㎜，Sta．３

が36.1㎜であるのに比べSta．２が28.0㎜と少なかった．また，最大は，Sta．１が179.5㎜，Sta．３が144.5㎜であるのに比べSta．２が128.5㎜と少なかった．合計は，最大であるSta．１の降雨量を1.00とすると，Sta．２は0.76，Sta．３は0.94であった．

平均値，中央値，標準偏差，最大，最小，範囲(最大-最小)，合計量がSta．１＞Sta．２を示した理由は，Sta．１とSta．２は水平距離で65ｍであるが，Sta．１は森林内で周りに樹木が少ない「空き地」であり，Sta．２は森林内で周りに約10ｍの高さの樹木がある「森林内」であるので，樹木の葉や枝に雨が補足されているためと考察できた．

平均値，中央値，標準偏差，最大，最小，範囲(最大-最小)，合計量がSta．１＞Sta．３を示した理由は明らかではない．しかし，Sta．３から4.4㎞南に位置する岡山地方気象台の年間降雨量(岡山地方気象台2009)が，2007年は773㎜，2008年は951.5㎜，2009年は1074㎜であり，Sta．３は岡山地方気象台に比べ，2007年は-4.3㎜，2008年は184.5㎜，2009年は30.9㎜となっており，測定位置が数㎞異なると年間降雨量が違う事を示している．Sta．１とSta．３の値の違う理由は，水平距離が1.6㎞あり，かつ，その間には森林があるため差が出たと考察できる．

表２に，測定場所別降雨量別出現頻度を示した．この表は，降雨を0.5㎜以下(０㎜と記す)，0.6㎜以上～5.0㎜未満(５㎜＞と記す)，5.0㎜以上～10㎜未満(10㎜＞と記す)，10.0㎜以上～20.0㎜未満(20㎜＞と記す)，20.0㎜以上～40.0㎜未満(40㎜＞と記す)，40.0㎜以上～80.0㎜未満(80㎜＞と記す)，80㎜以上(80㎜＜と記す)の７降雨量区分に分け示した．

降雨が２週間で0.5㎜以下の例は３回観測され，観測回数78回の内，降雨量が測定出来た例数は75回である．０㎜から80㎜＞のSta．１，Sta．２，Sta．３の出現頻度は，66例，73例，68例でSta．２が，Sta．１，Sta．３に比べ，７例，５例多い．80㎜＜のSta．１，Sta．２，Sta．３の出現頻度は，12例，４例，10例でSta．２が，Sta．１，Sta．３に比べ，８例，６例少ない．

図３に降雨量別測定場所別出現頻度％を示した．

表１．降雨量の３年間集計．集計期間：2007年１月～2009年12月，２週間毎の値．

単位：mm

統計要素	Sta.1・雨量	Sta.2・雨量	Sta.3・雨量
平均	42.6	32.6	40.1
中央値	29.9	24.4	28.3
標準偏差	40.0	28.0	36.1
範囲	177.9	127.6	144.2
最小	1.6	0.9	1.3
最大	179.5	128.5	145.5
合計	3194.7	2441.6	3009.9
標本数	75	75	75

表２．測定場所別降雨量別出現頻度．

単位：回

場所 / 降雨区分	Sta.1	Sta.2	Sta.3
0 mm	3	3	3
5mm＞	4	6	5
10mm＞	9	9	7
20mm＞	13	15	15
40mm＞	23	25	22
80mm＞	14	16	16
80mm＜	12	4	10
計	78	78	78

降雨区分は表２に示した区分と同じである．

Sta．１，Sta．２，Sta．３の出現頻度％は，40㎜＞にピークを持つ一山型の分布を示した．Sta．１とSta．３の出現頻度％は，0㎜＞から80㎜＜の間はよく似た位相である．しかし，Sta．２は，80㎜＜の出現頻度％がSta．１やSta．３が15.4％，12.8％であるのに比べ5.1％と極端に少ない．そして，Sta．２の80㎜＜出現頻度％が少ない分，５㎜＞から40㎜＞の出現頻度％がSta．１やSta．３より多くなっている．

Sta．１とSta．３の出現頻度％の差は，０㎜＞から80㎜＜の間で．1.3％から2.6％である．この現象が起きる原因は，水平距離が1.6㎞あることによる地域差であろうと考察できる．また，Sta．２の80㎜＜時に出現頻度％がSta．１やSta．３に比べ極端に少ない理由は，Sta．２において，５㎜＞から80㎜＜のいずれの降雨量の時にも，森林の樹木の葉や枝により降雨の一部が直接採取装置に到達せず，一度樹木の葉

や枝に保留された後に装置に到達する現象と，降雨が樹幹流となり，採取されない現象が同時に起きていると考察できた．特に，80㎜＜の場合には降雨の一部が樹幹流となり，採取されない現象が起きていると考察できた．

２．pHの３年間集計と降雨量別測定場所の特徴

表３に2007年１月～2009年12月の測定場所別の２週間毎のpHの３年間集計値を示した．

３年間の２週間毎の75例のpHの平均値，中央値，標準偏差，最大，最小，範囲(最大-最小)，合計量を示した．平均値は，Sta．２＞Sta．１＞Sta．３を示し，中央値はSta．１＝Sta．２＞Sta．３を示し，平均値と中央値共にSta．３は，Sta．１，Sta．２に比べ酸性である．標準偏差はSta．１が0.6，Sta．２が0.5，Sta．３が0.7で，Sta．３のばらつきが大きい．最大値は，Sta．１は6.7，Sta．２は6.8，Sta．３は7.5であり，最小値は，Sta．１，Sta．２，Sta．３共に4.2であり３測定場所共に酸性である．Sta．３はSta．１，Sta．２に比べばらつきが大きい測定場所であった．

図４に降雨量別測定場所別pH平均値を示した．降雨区分は表２に示した区分と同じである．

Sta．１，Sta．２，Sta．３における降雨量別pH平均値はいずれの場所も40㎜＞が最低のpH値を示し，それよりも降雨量が少なくなっても，多くなっても，pHの平均値は中性側になっていた．

Sta．１におけるpH平均値の特徴は，５㎜＞でSta．２，Sta．３より酸性となっていた．この現象が起きる原因は，明らかではない．

Sta．２におけるpH平均値の特徴は，20㎜＞から80㎜＜で，Sta．１，Sta．３に比べ中性となっていた．この現象が起きる原因は，Sta．２においては20㎜＞以上になると降雨の一部が一度樹木の葉や枝に触れた後に採取装置に到達する．だから，樹木の葉や枝からのアルカリ性の溶出物が試料に混入する．また，森林内の空気中にSta．１，Sta．３に比べアルカリ性物質が存在しそれが混入することを示唆しているのではないかと考察できた．

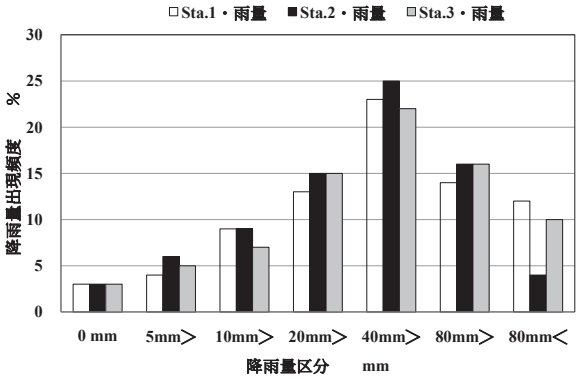

図３．降雨量別測定場所別出現頻度%．測定期間：2007年１月～2009年12月．

表３．pHの３年間集計値．集計期間：2007年１月～2009年12月

場所 / 降雨区分	Sta.1	Sta.2	Sta.3
平均	5.4	5.5	5.3
中央値	5.6	5.6	5.3
標準偏差	0.6	0.5	0.7
範囲	2.5	2.6	3.4
最小	4.2	4.2	4.2
最大	6.7	6.8	7.5
標本数	74	75	74

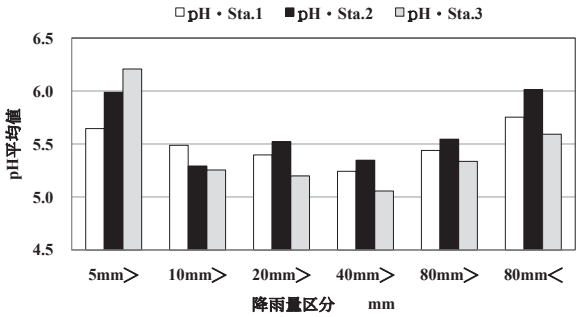

図４．降雨量別測定場所別pH平均値．測定期間：2007年１月～2009年12月．

３．ECの３年間集計と降雨量別測定場所の特徴

表４に2007年１月～2009年12月の測定場所別の２週間毎のECの３年間集計値を示した．

３年間の２週間毎の75例のpHの平均値，中央値，標準偏差，最大，最小，範囲(最大-最小)，標本数を示した．

平均値は，Sta．２＞Sta．３＞Sta．１を示し，中央値はSta．２＞Sta．１＞Sta．３を示し，標準偏差は中央値と同じくSta．２＞Sta．１＞Sta．３を示した．最小値は，Sta．１，Sta．２，Sta．３が，6.6，8.6，

4.7μS/cmで採取場所別による差は3.9μS/cmである．最大値は，Sta.１，Sta.２，Sta.３が，72.0，141.2，86.1μS/cmで採取場所別による差は69.2μS/cmである．最小値の採取場所別による差と，最大値の採取場所別による差を比較すると，最大値の採取場所別による差が大きい．

図５に降雨量別測定場所別EC平均値を示した．降雨区分は表２に示した区分と同じである．

Sta.１，Sta.２，Sta.３における降雨量別EC平均値は，いずれの測定場所も降雨量が増加するに従いEC平均値は減少していた．

Sta.２の特徴は，５mm＞から40＞mmでSta.２がSta.１，Sta.３に比較して値が高いことである．この現象は，Sta.２においては５mm＞以上になると降雨の一部が樹木の葉や枝により直接採取装置に到達せず，降雨は一度樹木の葉や枝に触れ，EC増加となる成分を溶かしこんだ後に採取装置に到達する．このことにより，Sta.２のEC平均値は，Sta.１，Sta.３に比べEC平均値が高くなる．しかし，80mm＞から80mm＜では，樹木の葉や枝に触れ，EC増加となる成分を溶かしこんではいるが，降雨量が多いため，試料中の樹木によるEC増加分が少なく，Sta.１，Sta.２，Sta.３がほぼ等しい値を示すことが示唆された．

５mm＞でSta.１は53.8μS/cm，Sta.２は83.9μS/cm，Sta.３は70.0μS/cmを示しているが，５mm＞での測定場所による差の発生原因は明らかではない．

４．陽イオン濃度の３年集計と降雨量別測定場所の特徴

表５に2007年１月～2009年12月の測定場所別の２週間毎の陽イオン濃度の３年間集計値を示した．

陽イオン(Li^+，Na^+，NH_4^+，K^+，Mg^{2+}，Ca^{2+})のうちLi^+は，全ての試料で定量下限(0.01mg/l以下)以下であったので，解析から除いた．

Na^+，NH_4^+，K^+，Mg^{2+}，Ca^{2+}の平均値の測定場所間の大小関係は，平均値と中央値，標準偏差，最大値共に，Sta.２(森林内)が，Sta.１(空き地)，Sta.３(10学舎)に比べ値が高かった．しかし，CV%は，分析項目により平均値の測定場所間の大小関係は，違っていた．

表４．ECの３年間集計値．集計期間：2007年１月～2009年12月
単位(μS/cm)．

単位：μS／cm

場所 / 降雨区分	Sta.1	Sta.2	Sta.3
平均	26.9	36.0	27.2
中央値	23.4	30.0	22.9
標準偏差	14.4	23.1	17.7
範囲	65.4	132.6	81.4
最小	6.6	8.6	4.7
最大	72.0	141.2	86.1
標本数	74	74	73

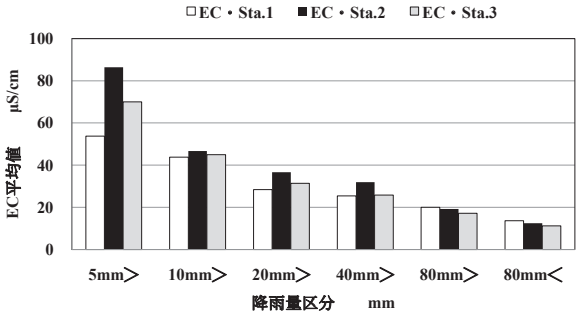

図５．降雨量別測定場所別EC平均値．測定期間：2007年１月～2009年12月．

測定場所毎の陽イオンの平均値の大小関係は，Sta.１(空き地)では，Ca^{2+}＞NH_4^+＞Na^+＞K^+＞Mg^{2+}であった．Sta.２(森林内)では，Ca^{2+}＞K^+＞Na^+＞NH_4^+＞Mg^{2+}であった．Sta.３(10学舎)では，Ca^{2+}＞NH_4^+＞Na^+＞K^+＞Mg^{2+}であった．平均値の大小関係は，Sta.１とSta.３では，K^+とMg^{2+}で違っていたが良く似ている．しかし，Sta.２では，K^+の順位が高かった．

この大小関係は，既報(小林他　2003，2004，2007，満崎他　2008，山下他　2009)のレインゴーランド法による大小関係と異なる結果であった．その理由は，データ整理の中で，定量下限を欠測として処理したことによると考えられる．

そこで，測定場所毎の陽イオンの中央値の大小関係について解析すると，Sta.１(空き地)では，Ca^{2+}＞Na^+＞NH_4^+＞K^+＞Mg^{2+}であった．Sta.２(森林

表５．陽イオン濃度の３年間集計値．集計期間：2007年１月～2009年12月．

単位：mg/l

イオン	場所	標本数	平均	中央値	標準偏差	範囲	最小	最大	CV%
Na^+	Sta.1	72	0.79	0.50	0.78	3.87	0.04	3.91	98.8
	Sta.2	74	1.30	0.80	1.57	8.81	0.15	8.96	120.4
	Sta.3	70	0.82	0.49	0.98	5.57	0.10	5.66	119.1
NH_4^+	Sta.1	61	0.86	0.41	1.13	7.18	0.03	7.22	131.5
	Sta.2	50	1.25	0.76	1.62	8.07	0.15	8.22	129.5
	Sta.3	64	0.87	0.49	0.94	4.58	0.07	4.65	108.7
K^+	Sta.1	48	0.43	0.29	0.39	1.45	0.07	1.52	90.6
	Sta.2	67	2.06	1.27	2.04	10.75	0.39	11.14	99.2
	Sta.3	33	0.26	0.20	0.18	0.63	0.06	0.68	70.1
Mg^{2+}	Sta.1	51	0.22	0.14	0.25	1.08	0.01	1.08	113.7
	Sta.2	74	0.68	0.49	0.69	4.31	0.03	4.33	101.5
	Sta.3	48	0.28	0.15	0.45	2.69	0.01	2.70	161.3
Ca^{2+}	Sta.1	74	1.33	0.79	1.61	10.81	0.07	10.88	120.4
	Sta.2	74	2.66	2.19	1.91	10.56	0.53	11.09	71.9
	Sta.3	73	1.47	1.00	1.73	9.33	0.10	9.43	117.3

内)では，Ca^{2+}＞K^+＞Na^+＞NH_4^+＞Mg^{2+}であった．Sta.３(10学舎)では，Ca^{2+}＞Na^+＞NH_4^+＞K^+＞Mg^{2+}であった．平均値の大小関係は，Sta.１とSta.３では，大小関係は一致した．しかし，Sta.２では，K^+の順位が高かった．Sta.２において平均値と中央値でも，Sta.１とSta.３に比べ，K^+の順位が高かったのは，森林の樹木の葉や枝からのK^+の溶出が考えられる．

CV％の大小関係は，Sta.１では，NH_4^+＞Ca^{2+}＞Mg^{2+}＞Na^+＞K^+であった．Sta.２では，NH_4^+＞Na^+＞Mg^{2+}＞Ca^{2+}＞K^+であった．Sta.３では，Mg^{2+}＞Na^+＞Ca^{2+}＞NH^{4+}＞K^+であった．Sta.１，Sta.２とSta.３においてはNH_4^+のCV％は，131.5％，129.5％，108.7％であり，Sta.１，Sta.２がSta.３に比べ大きく，Sta.１とSta.２において最もCV％が高い陽イオンであった．これは，Sta.１，Sta.２の範囲(最大-最小)が，7.18mg/l，8.07mg/lに比べ，Sta.３は，4.58mg/lと小さいことによる．これは，森林周辺(森林空地，森林内)において大気中NH_4^+が発生していることも考察できた．

図６から図10に降雨量別測定場所別Na^+，NH_4^+，K^+，Mg^{2+}，Ca^{2+}平均値を示した．降雨区分は表２に示した区分と同じである．

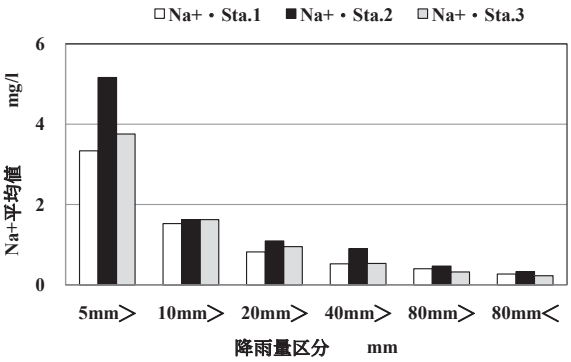

図６．降雨量別測定場所別Na^+平均値．測定期間：2007年１月～2009年12月．

Na^+，NH_4^+，K^+，Mg^{2+}，Ca^{2+}平均値は，５mm＞から80mm＜まで減少している．この値の推移は，ECの推移と良く似ている．この原因は，第１に採取器に付着した乾性降下物の影響の割合が，降雨量が少ない場合には大きく，降雨量が多い場合には影響が少ない事によると考察される．第２には．ウォッシュアウト(washout)による影響の割合が，降雨量が少ない場合には大きく，降雨量が多い場合には影響が少ない事によると考察される．ウォッシュアウトによる初期降雨のイオンの上昇は，既報(小林他　2003，2004，2007，満崎他　2008，山下他　2009)のレインゴーランド法による測定で詳細に述べた．すなわ

ち，初期降雨(１－８㎜)を１㎜毎に採取して測定すると，１㎜のEC，陽イオンの濃度が最も高く，２㎜から３㎜まで，急激に濃度は下がり，４㎜から８㎜になると，濃度の減少は少なくなるか，変化しなくなる．これは，初期降雨には，ウォッシュアウトによる濃度上昇が認められ，４㎜以上の降雨中にはウォッシュアウトによる影響が少なくなる事が明らかである．

Na^+，K^+，Mg^{2+}，Ca^{2+}の降雨量別測定場所別平均値は，５㎜＞は，Sta.2＞Sta.３＝Sta.１で，10㎜以上は，Sta.１＞Sta.２＝Sta.３であった．

NH_4^+の降雨量別測定場所別平均値は，５㎜＞は，Sta.２＞Sta.３＝Sta.１で，10㎜＞は，Sta.１＝Sta.３＞Sta.２，20㎜＞は，Sta.１＞Sta.２＝Sta.３，40㎜＞は，Sta.１＝Sta.２＝Sta.３，80㎜＞は，Sta.１＝Sta.２＝Sta.３，80㎜＜は，Sta.２＞Sta.１＝Sta.３であった．

特に，K^+とMg^{2+}は，Sta.２においてSta.１とSta.３に比べ高い濃度であった．

表６に，陽イオンの降雨量別測定場所別平均値の比を示した．表の値は，Sta.１の値を1.00として，Sta.２とSta.３の濃度比を示した．

Sta.２の表中の平均値は，Na^+が1.35，NH_4^+が1.30，K^+が4.24，Mg^{2+}が3.37，Ca^{2+}が2.11で全て1.00以上ある．Sta.２の平均濃度が，Sta.１に比べ高い事を示している．

Sta.３の表中の平均値は，Na^+が1.00，NH_4^+が1.03，Mg^{2+}が1.06，Ca^{2+}が1.08で，全て1.00に近い．K^+が0.75であるのは，５㎜＞が欠測のためである．Sta.３の平均濃度は，Na^+，NH_4^+，Mg^{2+}，Ca^{2+}がSta.１とほぼ等しい事を示し，K^+はSta.３は，Sta.１に比べ低い事を示している．

濃度差の大きいSta.１とSta.２における陽イオン濃度を降雨量別に詳細に解析すると，Na^+の降雨量別Sta.１とSta.２の比は，５㎜＞と80㎜＜の間で，1.06から1.72と変化していた．しかし，図６の降雨量別測定場所別Na^+平均値に示したように，５㎜＞では1.83mg/lの差があったが，10㎜＞と80㎜＜の間での差は，0.06 mg/lから0.27 mg/lの差しかな

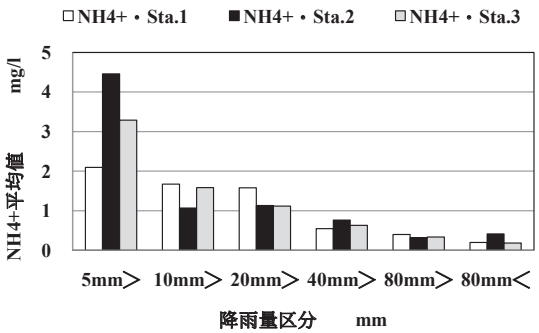

図７．降雨量別測定場所別NH_4^+平均値．測定期間：2007年１月～2009年12月．

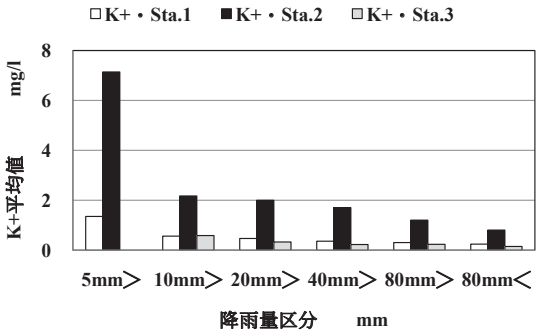

図８．降雨量別測定場所別K^+平均値．測定期間：2007年１月～2009年12月．

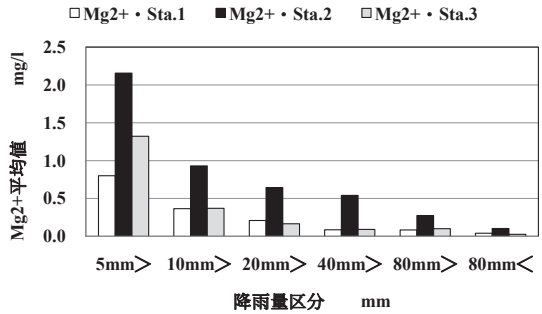

図９．降雨量別測定場所別Mg^{2+}平均値．測定期間：2007年１月～2009年12月．

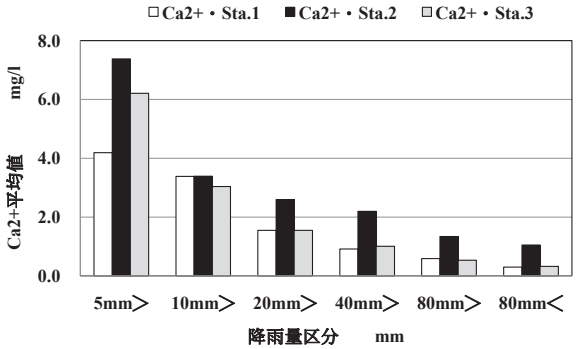

図10．降雨量別測定場所別Ca^{2+}平均値．測定期間：2007年１月～2009年12月．

表６．陽イオンの降雨量別測定場所別平均値の比．Sta．１を1.00とした時のSta．２，Sta．３の比．測定期間：2007年１月～2009年12月．

イオン	Na^+			NH_4^+			K^+			Mg^{2+}			Ca^{2+}		
場所															
降雨区分	Sta.1	Sta.2	Sta.3	Sta.1	Sta.2	Sta.3	Sta.1	Sta.2	Sta.3	Sta.1	Sta.2	Sta.3	Sta.1	Sta.2	Sta.3
5mm＞	1.00	1.55	1.13	1.00	2.13	1.57	1.00	5.29		1.00	2.70	1.65	1.00	1.76	1.48
10mm＞	1.00	1.06	1.06	1.00	0.64	0.95	1.00	3.87	1.04	1.00	2.53	1.01	1.00	1.00	0.90
20mm＞	1.00	1.33	1.16	1.00	0.71	0.71	1.00	4.27	0.70	1.00	3.06	0.79	1.00	1.67	1.00
40mm＞	1.00	1.72	1.02	1.00	1.39	1.15	1.00	4.75	0.64	1.00	6.23	1.05	1.00	2.40	1.10
80mm＞	1.00	1.17	0.80	1.00	0.81	0.84	1.00	3.96	0.77	1.00	3.24	1.21	1.00	2.28	0.90
80mm＜	1.00	1.23	0.84	1.00	2.10	0.93	1.00	3.29	0.60	1.00	2.46	0.67	1.00	3.54	1.09
平均値	1.00	1.35	1.00	1.00	1.30	1.02	1.00	4.24	0.75	1.00	3.37	1.06	1.00	2.11	1.08

表７．陰イオン濃度の３年間集計値．集計期間：2007年１月～2009年12月．

単位：mg/l

イオン	場所	標本数	平均	中央値	標準偏差	範囲	最小	最大	CV%
Cl^-	Sta.1	75	1.39	0.93	1.34	6.60	0.23	6.83	96.5
	Sta.2	74	3.41	2.19	4.62	29.17	0.12	29.29	135.5
	Sta.3	72	1.43	0.93	1.61	10.20	0.22	10.41	113.1
NO_3^-	Sta.1	74	2.67	2.09	1.96	9.56	0.20	9.76	73.4
	Sta.2	73	5.53	4.11	4.79	26.41	0.22	26.63	86.6
	Sta.3	73	3.63	2.63	3.38	19.51	0.61	20.12	93.0
SO_4^{2-}	Sta.1	74	4.03	3.43	2.58	12.89	0.25	13.14	64.1
	Sta.2	74	5.83	4.50	4.03	22.34	0.17	22.51	69.2
	Sta.3	74	5.20	3.90	4.34	26.20	0.02	26.22	83.5

かった．

NH_4^+の降雨量別Sta．１とSta．２の比は，５㎜＞と80㎜＜の間で，0.64から2.13と変化していた．図７の降雨量別測定場所別NH_4^+平均値に示したように，５㎜＞では2.36mg/lの差があったが，10㎜＞と80㎜＜の間での差は，0.08 mg/lから0.60 mg/lの差しかなかった．

K^+の降雨量別Sta．１とSta．２の比をみると，５㎜＞と80㎜＜の間で，3.29から5.29と変化していた．図８の降雨量別測定場所別K^+平均値に示したように，５㎜＞では5.79mg/lの差があったが，10㎜＞と80㎜＜の間での差は，0.56 mg/lから1.61 mg/lの差しかなかった．

Mg^{2+}の降雨量別Sta．１とSta．２の比をみると，５㎜＞と80㎜＜の間で，2.46から6.23と変化していた．図９の降雨量別測定場所別Mg^{2+}平均値に示したように，５㎜＞では1.36mg/lの差があったが，10㎜＞と80㎜＜の間での差は，0.06 mg/lから0.56 mg/lの差しかなかった．

Ca^{2+}の降雨量別Sta．１とSta．２の比をみると，５㎜＞と80㎜＜の間で，1.00から3.19と変化していた．図10の降雨量別測定場所別Ca^{2+}平均値に示したように，５㎜＞では3.19mg/lの差があったが，10㎜＞と80㎜＜の間での差は，0.01 mg/lから1.04mg/lの差しかなかった．

Sta．１とSta．２における陽イオン濃度を降雨量別に解析すると，sta．２は５㎜＞から80㎜＜で，Na^+，NH_4^+，K^+，Mg^{2+}，Ca^{2+}が，Sta．１よりも１mg/l以上高い．Sta．２（森林内）はSta．１（空き地）に比べ．降雨量にかかわらず，５㎜＞と80㎜＜の間では濃度が高いことが明らかとなった．また，Sta．１とSta．３における陽イオン濃度を降雨量別に解析すると，５㎜＞で，Na^+，NH_4^+，K^+，Mg^{2+}，Ca^{2+}が，Sta．１よりも１mg/l以上高いが，10㎜＞から80㎜＜では，Sta．１（空き地）とSta．３（10学舎）では，K^+を除き，Sta．１（空き地）とSta．３（10学舎）は，ほぼ同じ濃度であることが明らかになった．K^+が，Sta．１（空き地）がSta．３（10学舎）に比べ高い濃度であるのは，

Sta. 1 (空き地)が，森林の影響を受けていると考察できる.

４．陰イオン濃度の３年集計と降雨量別測定場所の特徴

表７に2007年１月～2009年12月の測定場所別，２週間毎の陰イオン濃度の集計値を示した.

定量した陰イオンは$H_2PO_4^-$，F^-，Cl^-，NO_2^-，Br^-，NO_3^-，SO_4^{2-}の７イオンである．そのうち$H_2PO_4^-$，F^-，NO_2^-，Br^-は，全ての試料で定量下限(0.00mg/l)以下であったので，解析から除いた.

陰イオン(Cl^-，NO_3^-，SO_4^{2-})の測定場所間の大小関係は，Sta. 3 (10学舎)におけるSO_4^{2-}最大値を除き，平均値，中央値と標準偏差は，Sta. 2 (森林内)が，Sta. 1 (空き地)とSta. 3 (10学舎)に比べ値が高かった.

測定場所における陰イオンの平均値の大小関係は，Sta. 1 (空き地)，Sta. 2 (森林内)とSta. 3 (10学舎)ともに，SO_4^{2-}＞NO_3^-＞Cl^-であった．この大小関係は，既報(小林他 2003，2004，2007，満崎他 2008，山下他 2009)のレインゴーランド法による大小関係と同じ結果であった.

Sta. 3 (10学舎)におけるSO_4^{2-}最大値が他の測定場所に比べ高い理由は明らかではない.

図11から図13に降雨量別測定場所別Cl^-，NO_3^-，SO_4^{2-}平均値を示した．降雨区分は表２に示した区分と同じである.

Cl^-，NO_3^-，SO_4^{2-}の平均値は，５㎜＞から80㎜＜まで減少している．この原因は，陽イオンで述べたと同じで，第１に採取器に付着した乾性降下物の影響の割合が，降雨量が少ない場合には大きく，降雨量が多い場合には影響が少ない事によると考察される．第２にはウォッシュアウトによる影響の割合が，降雨量が少ない場合には大きく，降雨量が多い場合には影響が少ない事によると考察される

Cl^-とNO_3^-の降雨量別測定場所別平均値は，５㎜＞から80㎜＞までは，Sta. 2＞Sta. 1＝Sta. 3であり，80㎜＜は，Sta. 1＝Sta. 2＝Sta. 3であった.

SO_4^{2-}の降雨量別測定場所別平均値は，５㎜＞

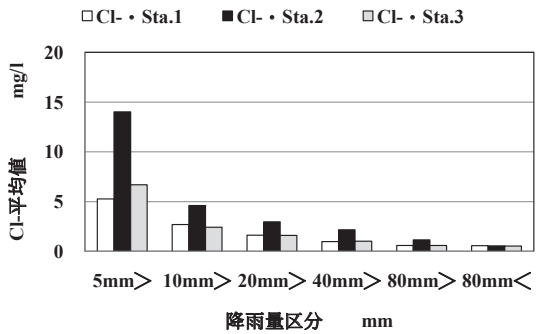

図11．降雨量別測定場所別Cl^-平均値．測定期間：2007年１月～2009年12月.

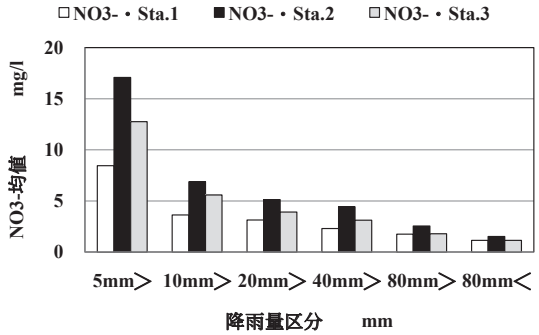

図12．降雨量別測定場所別NO_3平均値．測定期間：2007年１月～2009年12月.

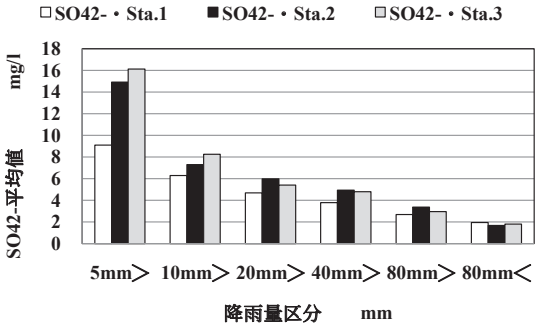

図13．降雨量別測定場所別SO_4^{2-}平均値．測定期間：2007年１月～2009年12月

と10㎜＞では，Sta. 3＞Sta. 2＞Sta. 1となり，20㎜＞と80㎜＞では，Sta. 2＞Sta. 3＞Sta. 1，80㎜＜では，Sta. 1＝Sta. 3＞Sta. 2であった.

表８に，陰イオンの降雨量別測定場所別平均値の比を示した．表の値は，Sta. 1の値を1.00として，Sta. 2とSta. 3の濃度比を示した.

Sta. 2の表中の平均値は，Cl^-平均値が1.88，NO_3^-が1.71，SO_4^{2-}が1.25で全て1.00以上ある．Sta. 2の平均濃度が，Sta. 1に比べ高い事を示している.

Sta. 3の表中の平均値は，Cl^-平均値が1.02，NO_3^-

表８．陰イオンの降雨量別測定場所別平均値の比．測定期間：2007年１月～2009年12月．

イオン / 場所	Cl^-			NO_3^-			SO_4^{2-}		
降雨区分	Sta.1	Sta.2	Sta.3	Sta.1	Sta.2	Sta.3	Sta.1	Sta.2	Sta.3
5mm＞	1.00	2.66	1.27	1.00	2.02	1.51	1.00	1.64	1.77
10mm＞	1.00	1.71	0.90	1.00	1.89	1.54	1.00	1.16	1.31
20mm＞	1.00	1.82	0.99	1.00	1.63	1.25	1.00	1.28	1.16
40mm＞	1.00	2.22	1.05	1.00	1.92	1.36	1.00	1.30	1.27
80mm＞	1.00	1.91	0.99	1.00	1.44	1.01	1.00	1.25	1.10
80mm＜	1.00	0.96	0.93	1.00	1.35	1.01	1.00	0.86	0.93
平均値	1.00	1.88	1.02	1.00	1.71	1.28	1.00	1.25	1.25

が1.28，SO_4^{2-}が1.25で全て1.00以上ある．Sta．３の平均濃度が，Sta．１に比べ高い事を示している．

Sta．１とSta．２における陰イオン濃度を降雨量別に詳細に解析すると，Cl^-の降雨量別Sta．１とSta．２の比は，５㎜＞と80㎜＜の間で，0.96から2.66と変化していた．図11の降雨量別測定場所別Cl^-平均値に示したように，Sta．１とSta．２では，５㎜＞で8.75mg/lの差があったが，10㎜＞と80㎜＜の間での差は，0.02 mg/lから1.92 mg/lの差しかなかった．

NO_3^-の降雨量別Sta．１とSta．２の比は，５㎜＞と80㎜＜の間で，1.35から2.02と変化していた．図12の降雨量別測定場所別NO_3^-平均値に示したように，５㎜＞，10㎜＞，20㎜＞，40㎜＞，80㎜＞，80㎜＜では8.64mg/l，3.25mg/l，1.99mg/l，2.12mg/l，0.78mg/l，0.39mg/lの差があった．陽イオンは，10㎜＞から80㎜＜で，Sta．１とSta．２の濃度差が１mg/l以下であったのに比べ，NO_3^-は，濃度差が大きい．

SO_4^{2-}の降雨量別Sta．１とSta．２の比は，５㎜＞と80㎜＜の間で，0.86から1.64と変化していた．図13の降雨量別測定場所別SO_4^{2-}平均値に示したように，５㎜＞，10㎜＞，20㎜＞，40㎜＞，80㎜＞，80㎜＜では5.83mg/l，1.01mg/l，1.30mg/l，1.15mg/l，0.67mg/l，0.28mg/lの差があった．

Sta．１とSta．３における陰イオン濃度を降雨量別に詳細に解析すると，Cl^-の降雨量別Sta．１とSta．３の比は，５㎜＞と80㎜＜の間で，0.90から1.27と変化していた．図11の降雨量別測定場所別Cl^-平均値に示したように，Sta．１とSta．３では，５㎜＞で1.44mg/lの差があったが，10㎜＞と80㎜＜の間での差は，0.00 mg/lから1.34 mg/lの差しかなかった．

NO_3^-の降雨量別Sta．１とSta．３の比は，５㎜＞と80㎜＜の間で，1.01から1.54と変化していた．図12の降雨量別測定場所別NO_3^-平均値に示したように，５㎜＞，10㎜＞，20㎜＞，40㎜＞，80㎜＞，80㎜＜では4.31mg/l，1.96mg/l，0.78mg/l，0.82mg/l，0.02mg/l，0.02mg/lの差があった．

SO_4^{2-}の降雨量別Sta．１とSta．３の比は，５㎜＞と80㎜＜の間で，0.93から1.77と変化していた．図13の降雨量別測定場所別SO_4^{2-}平均値に示したように，５㎜＞，10㎜＞，20㎜＞，40㎜＞，80㎜＞，80㎜＜では7.02mg/l，1.96mg/l，0.74mg/l，1.01mg/l，0.26mg/l，0.15mg/lの差があった．

IV．まとめ

2006年12月28日から2010年１月５日までの３年間，ろ過式採取装置をSta．１(森林空地)，Sta．２(森林内)，Sta．３(岡山理科大学10号館屋上)の３地点に設置し，２週間毎に降水を採取し分析した．採取期間の間で，検体数はSta．１，Sta．２，Sta．３共に75検体である．なお，2007年11月12日～2007年11月26日，2008年12月22日～2009年１月５日，2009年８

月17日～2009年８月31日は，降雨が無かったので欠測とした．

降雨量の３年間集計で，２週間毎の降雨量を，５㎜＞から80㎜＜に区分して，出現頻度％を見ると，40㎜＞にピークを持つ一山型の分布を示した．Sta．１とSta．３の出現頻度％は，０㎜＞から80㎜＜の間よく似た位相であった．しかし，Sta．２は，80㎜＜の出現頻度％がSta．１やSta．３が15.4％，12.8％であるのに比べ5.1％と極端に少ない．そして，Sta．２の80㎜＜出現頻度％が少ない分，５㎜＞から40㎜＞の出現頻度％がSta．１やSta．３より多くなっていた．

pHの３年間集計で，２週間毎のpHを，５㎜＞から80㎜＜に区分してpH平均値を見ると，Sta．１，Sta．２，Sta．３ともに，40㎜＞が最低のpH値を示し，それよりも降雨量が少なくなっても，多くなっても，pHの平均値は中性側になっていた．

ECの３年間集計で，２週間毎のECを，５㎜＞から80㎜＜に区分してEC平均値を見ると，Sta．１，Sta．２，Sta．３ともに，降雨量が増加するに従いEC平均値は減少していた．また，降雨量が増加するに従いEC平均値の測定場所の値の差は少なくなっていた．

陽イオン濃度の３年集計で，陽イオン(Li^+，Na^+，NH_4^+，K^+，Mg^{2+}，Ca^{2+})のうちLi^+は，全ての試料で定量下限(0.01mg/l以下)以下であったので，解析から除いた．２週間毎の陽イオン濃度を，５㎜＞から80㎜＜に区分して陽イオン濃度平均値を見ると，降雨量が増加するに従い陽イオン濃度は減少していた．また，降雨量が増加するに従い陽イオン濃度の測定場所の値の差は少なくなっていた．K^+，Mg^{2+}濃度の測定場所の特徴は，Sta．２が，Sta．１とSta．３に比べ高かった．これは，Sta．２の試料が樹木の葉や枝に接触して後採取されるため，K^+が植物から溶出していることを示唆していた(村野 1993)．しかしMg^{2+}の高い理由は明らかでない．

陰イオン濃度の３年で，定量した陰イオンは$H_2PO_4^-$，F^-，Cl^-，NO_2^-，Br^-，NO_3^-，SO_4^{2-}の７イオンである．そのうち$H_2PO_4^-$，F^-，NO_2^-，Br^-は，全ての試料で定量下限(0.00mg/l)以下であったので，解析から除いた．２週間毎のCl^-，NO_3^-，SO_4^{2-}の平均値は，降雨量が増加するに従い陰イオン濃度は減少していた．また，降雨量が増加するに従い陰イオン濃度の測定場所の値の差は少なくなっていた．

EC，陽イオン濃度と陰イオン濃度の降雨量別濃度変化は，降雨量が増加するに従い減少することが明らかになった．この現象が起こる理由としては，第１に採取器に付着した乾性降下物の影響の割合が，降雨量が少ない場合には大きく，降雨量が多い場合には影響が少ない事によると考察される．第２にはウォッシュアウトによる濃度上昇の影響割合が，降雨量が少ない場合には大きく，降雨量が多い場合には影響が少ない事によると考察される

謝辞

本研究のイオンクロマトグラフィー分析に協力頂いた，技術科学研究所山下研究室の笹野倫弘院生，海野雅人学生，久保斉彬学生，阪本健太郎学生，山本真也学生，高木　亮学生の皆さんに深謝いたします．

引用文献

環境庁大気保局大気規制課監修，酸性雨調査法研究会編(1993)．酸性雨調査法．株式会社ぎょうせい．pp64-77.

小林賢・松尾太郎・正木智美・山下栄次(2003)．レインゴーランド法による生態システム園の酸性雨観測-2000年５月～2002年12月-．岡山理科大学自然植物園研究報告 ８：31-45.

小林賢・矢部智恒・松尾太郎・正木智美・山下栄次(2004)．レインゴーランド法による生態システム園の酸性雨観測Ⅱ-2000年５月～2004年５月-．岡山理科大学自然植物園．Naturalistae ９：55-62.

小林賢・満崎純・松尾太郎・正木智美・山下栄次(2007)．レインゴーランド法による生態シス

テム園の酸性雨観測Ⅲ-2000年５月～2006年７月-．岡山理科大学自然植物園．Naturalistae 11：95-103.

満崎純・小林賢・松尾太郎・正木智美・山下栄次(2008)．レインゴーランド法による生態システム園の酸性雨観測Ⅳ-2000年５月～2006年11月-．岡山理科大学自然植物園．Naturalistae 12：9-19.

村野健太郎(1993)．ポピュラーサイエンス　酸性雨と酸性霧．裳華房．p42-43.

岡山地方気象台(2009)．岡山県の気象年報.

島津製作所(1994)．PIA-1000取扱説明書．pp9・3.

渡邊恵三・山下栄次・松尾太郎・正木智美(2009a)．岡山市のおけるろ過式採取法による降水の観測-ろ過式採取法の並行観測-．岡山理科大学自然植物園．Naturalistae　13：37-44.

渡邊恵三・山下栄次・松尾太郎・正木智美(2009b)．岡山市のおけるろ過式採取法による降水の観測Ⅱ-2006年9月～2008年8月-．岡山理科大学自然植物園．Naturalistae　14：23-29.

山下栄次・小林賢・矢部智恒・満崎純・月森新一朗・平田圭佑・松尾太郎・正木智美(2009)．レインゴーランド法による生態システム園の酸性雨観測Ⅴ-森林内の降雨の特徴-．岡山理科大学自然植物園．Naturalistae　13：27-35.

(2010年９月27日受理)